Ueber die

Étard'sche Reaction

zur Darstellung aromatischer Aldehyde

und einige

Abkömmlinge des Metatoluylaldehydes.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG I. B.

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

Ernst Bornemann

aus Breslau.

Berlin 1884.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Dem

Andenken seiner theuren Eltern

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0086

Zur Darstellung aromatischer Aldehyde stehen uns mehrere allgemein anwendbare Methoden zu Gebote.

Man kann z. B. einerseits nach dem zuerst von Limpricht[1]) in der Fettreihe, von Piria[2]) in der aromatischen Reihe angewandten Verfahren ameisensauren Kalk mit den Calciumsalzen der aromatischen Säuren der trocknen Destillation unterwerfen, andererseits die aromatischen Alkohole einer directen Oxydation unterziehen. In beiden Fällen resultiren die den angewandten Säuren, resp. Alkoholen correspondirenden Aldehyde.

Die aromatischen Säuren und Alkohole bieten zur Gewinnung der entsprechenden Aldehyde kein leicht zu beschaffendes Ausgangsmaterial dar.

Es werden in Folge dessen diejenigen Verfahren ein weiteres Interesse beanspruchen, welche eine Umwandlung der leicht in grösseren Quantitäten zur Verfügung stehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe in Aldehyde, insbesondere einer Methylgruppe dieser Kohlenwasserstoffe in die Aldehydgruppe gestatten.

---

[1]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 97, 568 (1856).

[2]) Piria, Ann. Chem. Pharm. 100, 105 (1856).

So kann man in einer derartigen Methylgruppe ein oder zwei Wasserstoffatome gegen Chlor austauschen und entweder die nach der Formel R . CH_2 Cl zusammengesetzten Körper durch Kochen mit Bleinitratlösung[1]) oder die nach dem Typus des Benzalchlorides zusammengesetzten Verbindungen, von der allgemeinen Formel R . CH Cl_2, durch Digestion mit Kalkmilch[2]) unter Druck in Aldehyde überführen.

Es ist bekannt, dass nach letzterem Verfahren zur Zeit grosse Quantitäten von Benzaldehyd aus Toluol dargestellt werden.

Allein wenn man, wie dies in wissenschaftlichen Laboratorien meist der Fall ist, in kleinem Maassstabe zu arbeiten hat, so ist es nicht immer leicht, aus den Producten der Chlorirung methylhaltiger, aromatischer Kohlenwasserstoffe die nach den allgemeinen Formeln R . CH_2 Cl und R . CH Cl_2 zusammengesetzten Verbindungen zu isoliren und mithin auf den soeben besprochenen Wegen von den erwähnten aromatischen Kohlenwasserstoffen aus zu Aldehyden zu gelangen.

Étard[3]) hat vor einiger Zeit ein Verfahren angegeben, welches die Lösung dieser Aufgabe auch bei Inangriffnahme kleinerer Quantitäten von Kohlen-

[1]) Lauth u. Grimaux, Bulletin de la soc. chim. VI, 106.

[2]) Siehe auch die Arbeiten von:
Gerhardt, Compt. rend. IV, 721.
Cahours, Ann. Chem. Pharm. Spl. 2, 253.
Limpricht, Ann. Chem. Pharm. Spl. 139, 319.
Oppenheim, Ber. d. D. Ch. Ges. II, 213.

[3]) A. Étard, Ann. chim. phys. 5 me série, XXII, 218 (1881).

wasserstoffen gestattet und auf einer directen Ueberführung der Methylgruppen in Aldehydgruppen beruht.

Die Möglichkeit einer directen Umwandlung einer Methylgruppe in die Aldehydgruppe wurde vor längerer Zeit auch schon von Tiemann und Mendelsohn[1]) bei der Oxydation des Kreosol's zu Vanillinsäure wahrgenommen, indem genannte Forscher dabei die Bildung des entsprechenden Aldehydes, des Vanillin's, beobachtet hatten.

Étard hat gezeigt, dass unter geeigneten Bedingungen die aromatischen Kohlenwasserstoffe, wenn eine Methylgruppe oder mehrere oder endlich andere Kohlenwasserstoffreste in der Seitenkette zugegen sind, die den Kohlenwasserstoffrest CH_3 enthalten, sich mit Chromylchlorid zu charakteristischen, nach der Formel

$$R \,.\, CH_3\,(Cr\,O_2\,Cl_2)_2$$

zusammengesetzten Verbindungen vereinigen, welche sich mit Wasser zu Aldehyden und Chromverbindungen nach der Gleichung

$$3\,[R \,.\, CH_3\,(Cr\,O_2\,Cl_2)_2] + 3\,H_2\,O =$$
$$3\,R \,.\, C\,HO + 2\,Cr_2\,Cl_6 + 2\;Cr\,O_3 + 6\,H_2\,O$$

umsetzen.

Étard bezeichnet die auf solche Weise entstehenden Substanzen als Dichlorchromsäureverbindungen und giebt denselben die folgende Constitutionsformel:

$$R \,.\, CH\,[O\,Cr\,(O\,H)\,Cl_2]_2.$$

Durch Erhitzen dieser Doppelverbindungen auf über 200° spalten sie 2 Mol. Salzsäure ab und ver-

[1]) Tiemann u. Mendelsohn, Ber. d. D. Ch. Ges. VIII, 1136.

wandeln sich in beständigere, allerdings immer noch unschwer durch Wasser ebenfalls in Aldehyde und Chromverbindungen nach der Gleichung

$$3\,[R\,.\,CH\,(Cr\,O_2\,Cl)_2] + 3\,H_2\,O =$$
$$3\,R\,.\,CHO + Cr_2\,Cl_6 + 3\,Cr_2\,(OH)_6 + 2\,Cr\,O_3$$

zerlegbare Substanzen.

Sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen keine Methylgruppen vorhanden, so werden Verbindungen gebildet, welche durch Zersetzen mit Wasser ketonartige Körper liefern. Demgemäss wird z. B. die aus Benzol und Chromylchlorid, unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure, entstandene Substanz durch Wasser nach der Gleichung:

$$3\,[C_6\,H_4\,(Cr\,O_2\,Cl)_2] + 6\,H_2\,O =$$
$$3\,C_6\,H_4\,O_2 + Cr_2\,Cl_6 + 2\,Cr_2\,(OH)_6$$

in Chinon umgewandelt. Die Entwicklung von Salzsäure ist hierbei dadurch bedingt, dass die Reaction in der Wärme ausgeführt werden muss, wobei die in erster Linie gebildete Doppelverbindung aus 2 Mol. Chromylchlorid und 1 Mol. Benzol in analoger Weise, wie diejenigen der methylirten Kohlenwasserstoffe zerlegt wird.

Die allgemeine, gesetzmässige Bildungsweise von aromatischen Aldehyden aus den conjugirten aromatischen Kohlenwasserstoffen vermittelst des Chromylchlorides hat Étard an den verschiedensten derartigen Kohlenwasserstoffen bestätigt gefunden.

Er erhielt nach diesem Verfahren aus Toluol den Benzaldehyd, aus Xylol den Metatoluylaldehyd,

aus Aethylbenzol den α-Toluylaldehyd, aus Propylbenzol den Hydrozimmtsäurealdehyd, aus Diäthylbenzol einen äthylirten Phenyläthylaldehyd und aus Cymol zwei Isomere, den Isocumin- und Terecuminaldehyd.

Späterhin[1]) gewann derselbe Forscher aus Mesitylen einen bei 220—222° siedenden Aldehyd und aus einem Gemisch von *o*- und *p*-Amyltoluol ein bei 230—245° C. siedendes Aldehydgemenge.

Bei Ausführung all dieser Operationen ist es nothwendig die Kohlenwasserstoffe und Chromylchlorid zur Mässigung der Reaction in Schwefelkohlenstoff- resp. Chloroformlösung auf einander einwirken zu lassen.

Étard stellte aus den gewonnenen Ergebnissen folgende Schlussfolgerungen zusammen:

„*1° D'après les expériences faites, on peut prévoir la transformation directe de divers hydrocarbures de constitution donnée en aldehydes correspondantes.*

2° Les carbures aromatiques renfermant un ou plusieurs groupes méthyliques forment un produit d'addition avec le chlorure de chromyle.

3° Deux molécules d'acide se fixent sur un seul carbone méthylique, qui est le point le plus hydrogéné de la molécule.

4° Les combinaisons dichlorochromiques sont décomposées par l'eau, et en vertu de leur constitution le résultat de la réaction est une aldéhyde.“

---

[1]) Étard, Compt. rend. XCIII, 909 (1883).

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch der Anisaldehyd, $C_6H_4(OCH_3)CHO$, aus dem Anethol, dem Methyläther des Allylphenols, mittelst des Chromylchlorides gewonnen werden kann.

Die Vereinigung des Chromylchlorides mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verläuft nicht völlig glatt. Es treten in den meisten Fällen kleine Mengen der angewandten Kohlenwasserstoffe anderweitig in Reaction, indem der zur Verdünnung gebrauchte Schwefelkohlenstoff Chlorsubstitutionsproducte der betreffenden Kohlenwasserstoffe aufgelöst enthält.

So bildet sich bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Toluol resp. Xylol eine kleine Quantität von Benzylchlorid resp. Xylylchlorid.

Étard wurde zunächst zu der Ansicht geführt, dass die bei der Einwirkung des Chromylchlorides auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe sich bildenden Chloride möglicher Weise als Zwischenproducte aufzufassen seien, dass durch die Bildung derselben die Reaction bedingt werde. Er unterwarf in Folge dessen das Benzylchlorid für sich der Einwirkung des Chromylchlorides und fand dabei, dass dasselbe unter den beim Toluol[1]) eingehaltenen Bedingungen erst nach Verlauf mehrerer Tage angegriffen werde. In concentrirteren Lösungen und zumal beim Erwärmen auf 30—40° zeigt sich das Benzylchlorid reactionsfähig, bildet eine ähnliche Verbindung mit Chromylchlorid wie die Kohlenwasserstoffe, jedoch mit dem Unter-

[1]) Étard, Ann. chim. phys. 5 me série XXII, 224.

schiede, dass nur 1 Mol. des Chromylchlorides mit 1 Mol. Benzylchlorid in Verbindung tritt.

Hierdurch sah Étard seine erste Auffassung widerlegt, und er kam daher zu der Schlussfolgerung, dass die Bildung der Chloride nur durch das in dem Chromylchlorid frei vorhandene Chlor bedingt sei.

Er fand nämlich, dass bei der Darstellung des Chromylchlorides, deren ergiebigste Ausbeute er nach der Gleichung:

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4 Na Cl + 3 H_2 S_2 O_7 =$$
$$2 Cr O_2 Cl_2 + K_2 SO_4 + 2 Na_2 SO_4 + 3 H_2 SO_4$$

angiebt, eine stetige Entwicklung von Chlor stattfindet, welches mit in Lösung des Chromylchlorides geht, und dass die Bildung desselben in Folge einer secundären Zersetzung des Chromylchlorides durch die Schwefelsäure nach folgender Gleichung stattfindet:

$$6 Cr O_2 Cl_2 + 3 H_2 S_2 O_7 =$$
$$2 Cr_2 (SO_4)_3 + 2 Cr O_3 + 12 Cl + 3 H_2 O.$$

Die Étard'sche Reaction ist allem Anschein nach zur Darstellung von Aldehyden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen von anderen Chemikern bislang nur wenig angewandt worden. E. Paternò und S. Scichilone[1]) behaupten bei der Anwendung dieser Reaction auf Cymol keine Aldehyde erhalten zu haben, allein das muss wohl auf einer falschen Ausführung des Versuches beruhen. Étard hält dem gegenüber seine früher[2]) gemachten Angaben aufrecht.

[1]) E. Paternò u. S. Scichilone, Gazz. chim. ital. 1881. XI, 53.
[2]) Étard, Compt. rend. 1883. XCIII, 909.

Bei dem Interesse, welches die Étard'sche Reaction aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen beanspruchen darf, erscheint eine erneute Prüfung derselben an und für sich wohl nicht, aber auf ihre Ausgiebigkeit wünschenswerth.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. F. Tiemann habe ich diese Prüfung ausgeführt und berichte im Folgenden über die von mir angestellten Versuche.

Zunächst habe ich mich davon überzeugt, dass Toluol und Chromylchlorid sich genau, wie dies Étard angiebt, zu der Doppelverbindung

$$C_6H_5 . CH_3 (Cr O_2 Cl_2)_2$$

vereinigen und dass bei dem Zersetzen dieser Doppelverbindung mit Wasser reichliche Mengen von Benzaldehyd entstehen. Immerhin ist aber die sorgfältigste Beobachtung einer ganzen Reihe von Vorsichtsmassregeln erforderlich, wenn die Ausbeuten befriedigend ausfallen sollen. Ich habe um etwas grössere Mengen von Metatoluylaldehyd zu erhalten, die Étard'sche Reaction zumal auf die Xylole ausgedehnt. Ich habe die Einzelnheiten des Étard'schen Verfahrens bei Beschreibung des Metatoluylaldehydes nochmals dargelegt und dabei die Bedingungen besonders hervorgehoben, deren Innehaltung nach den von mir gemachten Erfahrungen für das vollständige Gelingen einer Operation unerlässlich sind.

Darstellung der Toluylaldehyde.

Nach Étard[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf ein Gemisch der isomeren Xylole ein Niederschlag, welcher bei dem Zersetzen mit Wasser reinen Metatoluylaldehyd liefert. Ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen, sondern habe als Endproduct der Reaction stets ein Gemenge isomerer Toluylaldehyde erhalten, wenn ich von einem Gemisch isomerer Xylole ausging. Dieser Umstand hat mich veranlasst, Ortho-, Meta- und Paraxylol ein jedes für sich allein in reinem Zustande auf Chromylchlorid einwirken zu lassen. Ich habe es, ebensowie Étard, praktisch gefunden mit Lösungen der Agentien in Schwefelkohlenstoff zu arbeiten.

Metatoluylaldehyd.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CHO & (3)\end{cases}$$

Diese Verbindung lässt sich unschwer in folgender Weise bereiten.

35 Th. reines, nach der Methode von Jacobsen[2]) bereitetes Metaxylol, entsprechend etwas mehr als 1 Mol., und 100 Th. Chromylchlorid, entsprechend 2 Mol., werden mit Schwefelkohlenstoff im Verhältniss von 15 : 100 verdünnt und die Chromylchlorid-

---

[1]) Étard, Ann. chim. phys. V; XXII, 244.

[2]) Jacobsen, Ber. d. D. Ch. Ges. X, 1013; XI, 17.

lösung in Portionen von 10—15 g der Xylollösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit verschwindet die rothe Farbe des Chromylchlorides und es lagert sich allmählich am Boden des Gefässes ein chokoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag, die Doppelverbindung von Metaxylol und Chromylchlorid

$$C_6 H_4 . \overset{1.}{C}H_3 . \overset{3.}{C}H_3 . (Cr O_2 Cl_2)_2$$

ab. Es tritt dabei starke Erwärmung ein, die 45° nicht überschreiten darf, weshalb man, wenn nöthig, mit kaltem Wasser kühlen muss. Durchaus nothwendig ist es, im Anfange der Reaction nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzufügen, als bis die rothe Farbe der Flüssigkeit einer chokoladenbraunen Nüancirung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist. Anderenfalls können unliebsame Explosionen unter Herausschleudern der Flüssigkeit eintreten. Gegen Ende der Reaction kann man, in Folge der stärker werdenden Verdünnung der Lösung, etwas grössere Mengen von Chromylchloridlösung in Anwendung bringen. Nach Verlauf von 7—8 Stunden kann die letzte Portion hinzugegossen werden. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, was in ca. 12 Stunden geschieht, wird derselbe von der nunmehr wieder fast farblos gewordenen Flüssigkeit über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig trocken gewaschen. Der Niederschlag ballt sich dabei zu einem Kuchen fest zusammen, enthält aber noch eine beträchtliche Menge von Kohlenstoffdisulfid. Um das-

selbe auszutreiben, bringt man die Masse rasch in einen ganz trocknen Kolben, setzt einen gut schliessenden, mit Ableitungsrohr versehenen Korkstopfen auf, verbindet das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe und erwärmt den Kolben unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade. Nach etwa 45 Minuten ist die Operation beendigt. Man erhält so ca. 134 g der Doppelverbindung, welche in völlig trockenem Zustande pulvrig und von hellbrauner Farbe ist. Ein längeres Erwärmen der Substanz auf dem Wasserbade ist nicht rathsam, da dieselbe zuweilen unter stürmischer Gasentwickelung zersetzt wird. Diese tritt unter Umständen so plötzlich und heftig ein, dass der Trockenkolben zersprengt wird.

Ich habe die Ursache dieser explosionsartigen Zersetzung nicht ermitteln können, welche ich des Oefteren bei in sorgfältigster Weise gewonnenen und getrockneten Niederschlägen beobachtet habe, und die um so merkwürdiger ist, als die Doppelverbindung in kleinen Mengen, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 180—200° erwärmt werden kann. Erst über 200° C. geht dieselbe, wie auch Etard[1]) dies angiebt, gemäss der diesen Doppelverbindungen zukommenden allgemeinen Eigenschaft unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure in die beständigere Verbindung

$$C_6 H_4 \overset{1.}{C}H_3 \overset{3.}{C}H (Cr O_2 Cl)_2$$

über, welche durch Wasser nach der Gleichung

[1]) Étard, Ann. chim. phys. 5, XXII, S. 246.

$$3[C_6H_4.\overset{1.}{C}H_3\overset{3.}{C}H(CrO_2Cl)_2] + 3H_2O =$$
$$3C_6H_4\overset{1.}{C}H_3\overset{3.}{C}HO + Cr_2Cl_6 + 2CrO_3 + Cr_2(OH)_6$$

zerlegt wird.

Die getrocknete, äusserst hygroskopische Verbindung wird in kleinen Portionen in Wasser eingetragen, von welchem sie begierig aufgenommen und nach der Gleichung

$$3[C_6H_4CH_3CH_3(CrO_2Cl_2)_2] + 3H_2O =$$
$$3C_6H_4\overset{1.}{C}H_3\overset{3.}{C}HO + 2Cr_2Cl_6 + 2CrO_3 + 6H_2O$$

in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chromsäure zersetzt wird. Da die letztere oxydirend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es nothwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar danach durch Destilliren im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Aether zu entziehen.

Behufs Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfitdoppelverbindung über. Zu dem Ende wird eine nicht allzu verdünnte ätherische Lösung des Aldehyds mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung kräftig und anhaltend durchgeschüttelt. Nach ungefähr 5 Minuten ist die Flüssigkeit mit einer schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erfüllt.

Man setzt nun eine grössere Menge Aethers und genügend viel starken Alkohol hinzu, um das in dem Krystallbrei befindliche Wasser zu binden, und die gelöste Bisulfitdoppelverbindung auszufällen. Diese

scheidet sich in deutlichen Krystallblättchen ab, welche durch Waschen mit mehr Aether, nochmaliges Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether ohne jeglichen Verlust leicht rein zu erhalten sind. Durch Zersetzen derselben mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und Abdestilliren im Dampfstrom wird daraus der Metatoluylaldehyd als ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel erhalten, das im Kohlensäuredestillationsapparat bei 198—199° C. siedet, stechend nach bitteren Mandeln riecht und im Allgemeinen die von Gundelach[1]) und Etard[2]) angegebenen Eigenschaften besitzt. An der Luft, und besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes, verwandelt sich der auf die angegebene Weise dargestellte Metatoluylaldehyd, unter Absorption von Sauerstoff, rasch in reine bei 109—110° schmelzende Metatoluylsäure.

Diesen Schmelzpunkt haben andere Forscher[3]) bislang nur bei der durch Sublimation gereinigten Metatoluylsäure beobachtet.

Elementaranalyse des Metatoluylaldehyds.

0,2974 g Substanz lieferten
0,8712 g Kohlensäure und
0,1832 g Wasser.

[1]) Gundelach, Bulletin de la soc. chim. XXVI, 44.
[2]) Étard, loc. cit.
[3]) Böttinger u. Ramsay, Ann. Chem. Pharm. CLXVIII, 255 (1873).
Brückner, Ber. d. D. Ch. Ges. IX, 406.
Weith u. Landolt, Ber. d. D. Ch. Ges. VIII, 720.
Towildarow, Zeitschr. f. Chemie, 419, 1870.

Berechnet für C_6H_8O:			Gefunden:
C_8	96	80,00	79,89 pCt.
H_8	8	6,66	6,86 „
O	16	13,34	—
	120	100,00	

Befriedigende Resultate werden, das glaube ich an dieser Stelle nochmals hervorheben zu sollen, nur bei ganz genauer Beobachtung aller angeführten Vorsichtsmaassregeln erhalten.

Orthotoluylaldehyd.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CHO & (2) \end{cases}$$

Nach Étard[1]) wirkt Chromylchlorid energischer auf Metaxylol als auf Orthoxylol ein. Ich habe in dieser Beziehung keinen Unterschied zwischen den beiden isomeren Xylolen beobachtet.

Das Orthoxylol verbindet sich unter den gleichen, bei der Darstellung des Metatoluylaldehydes beschriebenen Bedingungen leicht mit Chromylchlorid zu der Doppelverbindung

$$C_6H_4 . \overset{1.}{C}H_3 . \overset{2.}{C}H_3 \ (Cr\,O_2\,Cl_2)_2,$$

welche durch Wasser sehr energisch mit zischendem Geräusch in Orthotoluylaldehyd und Chromverbindungen zerlegt wird:

$$3\,[C_6H_4 . \overset{1.}{C}H_3 . \overset{2.}{C}H_3\ (Cr\,O_2\,Cl_2)_2] + 3\,H_2O =$$
$$3\,C_6H_4 \overset{1.}{C}H_3\,\overset{2.}{C}HO + 2\,Cr_2\,Cl_6 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2O.$$

Der genau ebenso, wie der Metatoluylaldehyd, dargestellte und gereinigte Orthotoluylaldehyd siedet constant bei 199—200°, ist farblos, besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen und riecht ebenfalls charakteristisch nach bitteren Mandeln. Schon an der Luft geht der reine Orthotoluylaldehyd ziemlich schnell in die bei 103° schmelzende Orthotoluylsäure über. Der so dargestellte Aldehyd zeigt dieselben Eigenschaften, wie der schon von Raymann[1]), im Jahre 1877, aus dem Orthoxylylchlorid durch Kochen mit Bleinitratlösung gewonnene Orthotoluylaldehyd.

Elementaranalyse des Orthotoluylaldehydes.

0,2992 g Substanz gaben
0,8754 g Kohlensäure und
0,1884 g Wasser.

	Berechnet für C_8H_8O:		Gefunden:
C_8	96	80,00	79,79 pCt.
H_8	8	6,66	6,99 „
O	16	13,34	—
	120	100,00	

Paratoluylaldehyd.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CHO & (4) \end{cases}$$

Auch das Paraxylol lässt sich mit Hülfe des Étard'schen Verfahrens leicht in Paratoluylaldehyd

[1]) Raymann, Bulletin de la soc. chim. XXVII, 498.

umwandeln, wenn man dabei dieselben Bedingungen und Vorsichtsmaassregeln, wie bei der Darstellung des Metatoluylaldehydes innehält.

Der so gewonnene Paratoluylaldehyd siedet in Kohlensäureatmosphäre constant und ohne Zersetzung bei 204—205°, bildet ein farbloses, lichtbrechendes Oel, riecht pfefferartig und oxydirt sich in reinem Zustande rasch an der Luft zu der bei 180° schmelzenden Paratoluylsäure.

Diese Eigenschaften stimmen vollkommen überein mit denjenigen, welche Cannizzaro[1]) über den von ihm durch trockne Destillation von paratoluylsaurem und ameisensaurem Calcium, schon im Jahre 1862 erhaltenen Paratoluylaldehyd angiebt.

Elementaranalyse des Paratoluylaldehydes.

0,3146 g Substanz lieferten
0,9214 g Kohlensäure und
0,1971 g Wasser.

Berechnet für C_8H_8O:			Gefunden:
C_8	96	80,00	79,87 pCt.
H_8	8	6,66	6,96 „
O	16	13,34	—
	120	100,00	

Bei der Darstellung der drei isomeren Toluylaldehyde bleiben nach dem Verdunsten des als verdünnendes Lösungsmittel angewandten Schwefelkohlenstoffs kleine Mengen stechend riechender Oele zurück,

[1]) Cannizzaro, Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 254.

welche wahrscheinlich, gemäss der Étard'schen Beobachtung, die betreffenden Xylylchloride sind.

Die gewonnenen Quantitäten der drei isomeren Toluylaldehyde betrugen im Durchschnitt 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ein schnelles Arbeiten ist jedoch erforderlich, wenn diese Ausbeuten erreicht werden sollen. Die Bildung harziger Nebenproducte völlig zu vermeiden, ist mir niemals vollständig gelungen.

Immerhin geht auch aus meinen Versuchen hervor, dass das Étard'sche Verfahren sich vorzüglich dazu eignet, zumal kleinere Mengen methylhaltiger, aromatischer Kohlenwasserstoffe in die correspondirenden Aldehyde überzuführen.

Der Benzaldehyd gehört zu den best erforschten Verbindungen der organischen Chemie. Zahlreich sind seine Derivate. Von seinen Homologen, den drei isomeren Toluylaldehyden, sind dagegen kaum Abkömmlinge bekannt. Ich habe, um zur Ausfüllung dieser Lücke einen Beitrag zu liefern, eine Anzahl von Derivaten des Metatoluylaldehydes dargestellt. Ehe ich deren Beschreibung folgen lasse, scheint es angezeigt zu sein, das bis jetzt über den Metatoluylaldehyd Bekannte in kurzer Uebersicht voranzuschicken.

Der Metatoluylaldehyd wurde zuerst von Lauth und Grimaux[1]) im Jahre 1867 in unreinem Zustande gewonnen.

[1]) Lauth u. Grimaux, Bull. de la soc. chim. VII, 233.

Genannte Forscher untersuchten die Einwirkung des Chlors auf die heissen Dämpfe des Theerxylol's und fanden dabei, dass das unter anderen Chlorderivaten entstehende Xylylchlorid, $C_6H_4 . CH_3 . CH_2Cl$, welches sie nach dem damaligen Stande der chemischen Wissenschaft für ein einheitliches Individuum betrachteten, beim Kochen mit Bleinitratlösung in ein bei 200° C. siedendes, aldehydartiges und stark nach bitteren Mandeln riechendes Oel umgewandelt werde.

Diesen auf solche Weise gewonnenen Aldehyd hielten sie mit dem von Cannizzaro[1]), im Jahre 1862 erhaltenen Paratoluylaldehyd für identisch.

Da das Theerxylol nach den späteren Forschungen von Fittig[2]) und Jacobsen[3]) zwar zum weitaus grössten Theil, gegen 70 pCt., aus Metaxylol besteht, so ist es klar, dass der von Lauth und Grimaux erhaltene Aldehyd ein Gemisch der drei isomeren Toluylaldehyde darstellte.

Gundelach[4]) gelang es späterhin, im Jahre 1876, den Metatoluylaldehyd auf Grund jener Untersuchungen Fittig's über die chemische Natur des Theerxylols in reinem Zustande zu gewinnen.

Fittig hatte kennen gelehrt, dass das Theerxylol aus Ortho-, Meta- und Paraxylol besteht und dass bei der Oxydation desselben mittelst verdünnter Sal-

[1]) Cannizzaro, loc. cit.
[2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 148, 10; 153, 265.
[3]) Jacobsen, Ber. d. D. Ch. Ges. X, 1013; XI, 17.
[4]) Gundelach, Bulletin de la soc. chim. XXVI, 44.

petersäure das Metaxylol völlig unangegriffen bleibt, während Ortho- und Paraxylol zu den entsprechenden Toluylsäuren oxydirt werden.

Aus derartig bereitetem, von Isomeren freien Metaxylol, Ueberführen desselben in Metaxylylchlorid und Kochen des letzteren nach der Lauth und Grimaux'schen Methode[1]) mit Bleinitratlösung erhielt Gundelach reinen, bei 198° siedenden Metatoluylaldehyd.

Im Jahre 1881 endlich gewann Étard mittels seines Verfahrens, wie des Ausführlichen dargethan worden ist, gleichfalls diesen Aldehyd.

Weitere Untersuchungen liegen zur Zeit über den Metatoluylaldehyd nicht vor.

Die Derivate, welche ich aus dem Metatoluylaldehyd dargestellt habe, sind folgende:

m-Xylidenphenylhydrazin.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH:N_2HC_6H_5 & (3)\end{cases}$$

Fügt man zu 1 Mol. Metatoluylaldehyd 1 Mol. Phenylhydrazin hinzu, so tritt unter Wasserausscheidung, welche sich durch Trübung der Flüssigkeit bemerkbar macht, starke Erwärmung ein. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer festen Krystallmasse. Durch Pressen derselben zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus verdünntem warmen Alkohol

[1]) Lauth u. Grimaux, loc. cit.

erhält man das *m*-Xylidenphenylhydrazin in derben, gelblich gefärbten Prismen, welche bei 91—92° C. schmelzen und an der Luft eine röthliche Farbe annehmen. Im Wasser sind dieselben unlöslich, von den anderen gewöhnlicheren Lösungsmitteln werden sie leicht aufgenommen.

Phenylhydrazin ist, wie E. Fischer[1]) gezeigt hat, ein sehr empfindliches Reagens auf die meisten Aldehyde. Auch aus sehr verdünnter Lösung von Metatoluylaldehyd wird durch dieses Reagens sofort oder nach wenigen Augenblicken ein gelblicher, flockiger Niederschlag gefällt.

Die Analysen dieser Verbindung gaben folgende Resultate:

I. 0,2642 g Substanz lieferten
0,7727 g Kohlensäure
0,1676 g Wasser.

II. 0,2538 g Substanz gaben 29,1 ccm Stickstoff bei 14° C. und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:		Gefunden: I.	II.
C_{14}	168	80,00	79,76	— pCt.
H_{14}	14	6,67	7,04	— „
N_2	28	13,33	—	13,49 „
	210	100,00		

m-Xylidenanilin.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH : N\,C_6H_5 & (3) \end{cases}$$

[1]) E. Fischer, Ber. d. D. Ch. Ges. XVII, 576.

Diese Verbindung entsteht in ähnlicher Weise wie das Benzylidenanilin[1]) unter Austritt von Wasser und starker Wärmeentwickelung beim Vermischen gleicher Moleküle *m*-Toluylaldehyds und Anilin nach der Gleichung

$$C_6H_4\overset{1.}{C}H_3\overset{3.}{C}HO + C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_4\overset{1.}{C}H_3 . (CH : \overset{3.}{N}C_6H_5) + H_2O.$$

Die durch Trocknen über Schwefelsäure von anhaftendem Wasser befreite Verbindung ist ein leicht flüssiges, fast farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches constant bei 313—314° C. siedet. Verdünnte Mineralsäuren und Oxalsäure spalten die Verbindung schon in der Kälte in *m*-Toluylaldehyd und Anilin, während verdünnte Essigsäure und Weinsäure ohne Einwirkung sind.

Elementaranalysen:

I. 0,2108 g Substanz gaben
0,6632 g Kohlensäure und
0,1280 g Wasser.

II. 0,2196 g Substanz lieferten bei 17,5° C. und 768 mm Druck 13,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N$:		Gefunden: I.	II.	
C_{14}	168	86,15	85,80	—	pCt.
H_{13}	13	6,66	6,74	—	„
N	14	7,19	—	7,04	„
	195	100,00			

[1]) Laurent u. Gerhardt, Jahresber. 1850, 488.

m-Toluyloxyessigsäurenitril.

(*m*-Toluylaldehydcyanhydrin.)

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH(OH)CN & (3) \end{cases}$$

Die Aldehyde vereinigen sich mit Blausäure zu meist sehr leicht zersetzbaren Verbindungen, den Aldehydcyanhydrinen oder Oxysäurenitrilen. Dieselben können entweder durch Digestion der Aldehyde mit wässeriger Blausäure, oder durch Einwirkung nascirender Blausäure auf dieselben erhalten werden. Um zu dem Metatoluylaldehydcyanhydrin zu gelangen, wurde das letztere Verfahren gewählt, welches zuerst von Wislicenus und Urech[1]) zur Darstellung der Ketoncyanhydrine, später von Spiegel[2]) zur Bereitung der Aldehydcyanhydrine angewandt und vielfach von Tiemann[3]) und seinen Schülern erprobt worden ist.

Man übergiesst 1 Mol. gepulvertes Cyankalium mit einer nicht allzu verdünnten ätherischen Lösung einer äquivalenten Menge von *m*-Toluylaldehyd, lässt die zur Zersetzung des Cyankaliums erforderliche Menge concentrirter Salzsäure unter beständigem Umschütteln und Abkühlen hinzutropfen und behandelt das Reactionsproduct zur Auflösung des ausgeschiedenen Chlorkaliums mit Wasser. Die ätherische Schicht, welche das gebildete *m*-Toluyloxyessigsäurenitril enthält, wird abgehoben und der Aether verdunstet. Man erhält

[1]) Wislicenus u. Urech, Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 255.
[2]) Spiegel, Ber. d. D. Ch. Ges. XIV, 235.
[3]) Tiemann, Ber. d. D. Ch. Ges. XIV, 1965.

alsdann das *m*-Toluyloxyessigsäurenitril als ein fast farbloses, leicht flüssiges und zersetzliches Oel.

Concentrirte Salzsäure bleibt bei Zimmertemperatur auf diese Verbindung ohne Einwirkung. In der betreffenden Säure löst es sich dagegen unter theilweiser Zersetzung bei ungefähr 60—70°. Durch Neutralisiren mit Ammoniak wird aus der mit Wasser verdünnten Lösung eine kleine Menge einer weissen Substanz abgeschieden, welche unzweifelhaft das dem Nitril entsprechende Amid ist. Ich habe es in völlig reinem Zustande nicht gewinnen können und daher nicht analysirt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Nitril mit rother Farbe auf. Wasser fällt aus dieser Auflösung eine gelbe, voluminöse Masse, welche durch Kochen mit alkoholischem Kali in eine Verbindung mit sauren Eigenschaften umgewandelt wird. Mandelsäurenitril verhält sich unter gleichen Umständen analog.

Ich habe die Untersuchung der auf diese Weise darstellbaren Substanzen, welche voraussichtlich aus den zunächst gebildeten Amiden der *m*-Toluyloxyessigsäure, resp. der Mandelsäure durch Abspaltung von Wasser entstanden sind, nicht weiter verfolgt.

Das *m*-Toluyloxyessigsäurenitril ist ohne Schwierigkeit in die correspondirende Säure umzuwandeln, wenn man in folgender Weise verfährt:

m-Toluyloxyessigsäure.

(*m*-Methylmandelsäure.)

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH(OH)COOH & (3) \end{cases}$$

m-Toluyloxyessigsäurenitril wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge starker, rauchender Salzsäure übergossen und sogleich auf 60—70° C. erwärmt. Man verdünnt mit heissem Wasser und kocht so lange, bis alles Nitril aufgelöst, resp. der dadurch in kleiner Menge regenerirte Aldehyd verharzt ist. Alsdann lässt man erkalten, filtrirt von den ausgeschiedenen harzigen Verunreinigungen ab und dampft ein bis alle Salzsäure verjagt ist. Die gebildete *m*-Methylmandelsäure wird dem Rückstande durch Aether entzogen und bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als röthlich gefärbter, zähflüssiger Syrup zurück, welcher in diesem Zustande nur schwierig zu einer Krystallisation zu bringen ist. Erst nach Wochen krystallisiren im luftverdünnten Raum sternförmig gruppirte Nadeln aus, die nur mit vieler Mühe rein erhalten werden können. Leichter gelingt die Reinigung der rohen Säure, wenn man sie durch Kochen mit frisch gefälltem Bariumcarbonat in ihr Bariumsalz überführt und aus der klaren, kalten Lösung desselben mittelst verdünnter Schwefelsäure in Freiheit setzt. Die isolirte Säure wird zunächst als hellgelber, aromatisch riechender Syrup erhalten, welcher im luftverdünnten Raum in kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die durch Abpressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigte Säure schiesst aus heisser, concentrirter Benzollösung beim Erkalten in kleinen, rein weissen, glänzenden Blättchen an, welche bei 84° C. schmelzen. Dieselben lösen sich in

Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, gar nicht in Ligroin.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Werthe:

I. 0,2389 g Substanz gaben
0,5680 g Kohlensäure und
0,1361 g Wasser.

II. 0,2936 g Substanz gaben
0,6973 g Kohlensäure und
0,1606 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:		Gefunden: I.	II.	
C_9	108	65,06	64,84	64,77	pCt.
H_{10}	10	6,02	6,33	6,42	„
O_3	48	28,92	—	—	„
	166	100,00.			

In einer neutralen Lösung des *m*-toluyloxyessigsauren Ammoniums (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) bringt

Kupfersulfat einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag hervor, der schwierig in kaltem, leicht dagegen in heissem Wasser löslich ist. Ammoniak nimmt ihn mit lasurblauer Farbe auf.

Quecksilberchlorid erzeugt ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Quecksilbersalz.

Zinnchlorür ruft eine weisse, in Wasser lösliche Fällung hervor.

Bleiacetat giebt einen weissen, käsigen, schwer löslichen Niederschlag.

Zinksulfat scheidet ein weisses, krystallinisches, fast unlösliches Zinksalz und

Silbernitrat ein in vielem Wasser leicht lösliches, weisses Silbersalz aus, das sich beim Erhitzen mit Wasser schnell schwärzt.

Das durch Kochen der *m*-Toluyloxyessigsäure mit frisch gefälltem Bariumcarbonat sich bildende Bariumsalz

$$[C_6H_4 . \overset{1.}{C}H_3 (CH (\overset{3.}{O}H) COO)]_2 Ba$$

krystallisirt nur aus sehr concentrirter wässeriger Lösung in kleinen, wasserfreien, weissen Warzen von blättrig krystallinischem Gefüge, die in starkem Alkohol und Aether unlöslich sind und durch dieselben aus wässeriger Lösung gefällt werden.

Eine Bariumbestimmung in dem bei 100° C. getrockneten Salz ergab aus

0,2692 g Substanz
0,1334 g $BaSO_4$

Berechnet für $(C_9H_{10}O_3)_2 Ba$:		Gefunden:
Ba	29,33	29,13 pCt.

m - Toluylanilidoessigsäurenitril.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH (C_6H_5 NH) CN & (3) \end{cases}$$

Die Hydroxylgruppe der Aldehydcyanhydrine lässt sich, wie Tiemann[1]) im Verein mit einigen seiner Schüler dargethan hat, unter Bildung sehr gut krystallisirender Körper äusserst glatt gegen den Anilin-

[1]) Tiemann, Ber. d. D. Ch. Ges. XV, 2039.
Tiemann u. Piest, Ber. d. D. Ch. Ges. XV, 2028.
Tiemann u. Stephan, Ber. d. D. Ch. Ges. XV, 2034.

rest austauschen. Das *m*-Toluylanilidoessigsäurenitril zeigt ein gleiches Verhalten.

Wenn man 1 Mol. der ätherischen Lösung von *m*-Toluylaldehydcyanhydrin mit 1 Mol. Anilin in einer verschlossenen Flasche ca. 4—5 Stunden bei 100° C. digerirt, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers das *m*-Toluylanilidoessigsäurenitril als eine schwach bräunlich gefärbte Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisiren aus sehr stark verdünntem Alkohol bildet das *m*-Toluylanilidoessigsäurenitril kleine, lebhafte glänzende, durchsichtige Blättchen, welche constant bei 95° C. schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Die alkoholische Lösung zersetzt sich allmählich, indem Blausäure entweicht.

Folgende Zahlen wurden durch die Elementaranalysen erhalten:

I. 0,2745 g Substanz gaben
0,8166 g Kohlensäure und
0,1650 g Wasser.

II. 0,2821 g Substanz lieferten 30,8 ccm Stickstoff bei 13° C. und 764 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$:		Gefunden: I.	II.	
C_{15}	180	81,08	81,13	—	pCt.
H_{14}	14	6,31	6,78	—	„
N_2	28	12,61	—	12,97	„
	222	100,00			

Starke Salzsäure übt selbst beim Erwärmen auf

das *m*-Toluylanilidoessigsäurenitril keine Einwirkung aus. Uebergiesst man es mit der zehnfachen Gewichtsmenge reiner concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich schon nach kurzer Zeit auf, und nach 24 stündigem Stehen ist die Ueberführung desselben in das

m - **Toluylanilidoessigsäureamid**

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH\,(C_6H_5NH)\,CONH_2 & (3) \end{cases}$$

vollendet, d. h. es findet beim Verdünnen mit Wasser keine Ausscheidung von Nitril mehr statt. Aus der klaren Flüssigkeit fällt man das gebildete *m*-Toluylanilidoessigsäureamid durch Ammoniak, welches durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden, zarten Blättchen gewonnen wird. Aus Benzollösung scheidet sich der Körper in verfilzten Nadeln ab. Das Amid schmilzt bei 127 bis 128°, ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Mit Säuren verbindet sich das Amid zu wenig beständigen Salzen.

Elementaranalysen:

I. 0,2556 g Substanz lieferten
0,7036 g Kohlensäure und
0,1557 g Wasser.

II. 0,2449 g Substanz lieferten bei 16,5° C. und 760 mm Druck 25,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet: für $C_{15}H_{16}N_2O$		Gefunden: I.	II.	
C_{15}	180	75,00	75,07	—	pCt.
H_{16}	16	6,67	6,77	—	„
N_2	28	11,67	—	11,86	„
O	16	6,66	—	—	„
	240	100,00.			

m-Toluylanilidoessigsäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH\,(C_6H_5NH)\,COOH & (3) \end{cases}$$

Erhitzt man das *m*-Toluylanilidoessigsäurenitril mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure, so geht dasselbe beinahe quantitativ in die *m*-Toluylanilidoessigsäure über.

Die Umsetzung ist beendigt, wenn eine Probe der salzsauren Lösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak den entstandenen Niederschlag wieder auflöst. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak fällt die gebildete Säure als weisser, voluminöser Niederschlag zu Boden.

Die *m*-Toluylanilidosäure krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, silberglänzenden Blättchen, welche bei 137—139° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol und siedendem Wasser leicht, in Ligroin und kaltem Wasser nahezu unlöslich sind. Aus Benzollösung wird die Säure durch Ligroin in Nadeln gefällt.

Elementaranalysen:

I. 0,2938 g Substanz gaben
0,8021 g Kohlensäure und
0,1695 g Wasser.

II. 0,2942 g Substanz gaben 15,4 ccm Stickstoff bei 18° C. und 766,4 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:		Gefunden: I.	II.
C_{15}	180	74,65	74,46	— pCt.
H_{15}	15	6,22	6,41	— „
N	14	5,81	—	— „
O_2	32	13,32	—	6,06 „
	241	100,00.		

Mit Säuren bildet die *m*-Toluylanilidoessigsäure wenig charakteristische, unbeständige Salze.

In einer Lösung ihres Ammoniaksalzes (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) erzeugt

Kupfersulfat eine hellgrüne, krystallinische Fällung, welche in vielem kalten Wasser löslich ist;

Zinksulfat und Bleiacetat geben weisse, ebenfalls in mehr Wasser leicht lösliche Niederschläge;

Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Wasser schwierig löslich ist und sich an der Luft rasch schwärzt.

m-Toluylamidoessigsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH(NH_2)COOH & (3)\end{cases}$$

Diese Verbindung lässt sich nach dem zuerst von

Tiemann[1]) angegebenen Verfahren unschwer folgendermaassen bereiten:

Wenn man 1 Mol. der erhaltenen ätherischen Lösung des *m*-Toluyloxyessigsäurenitrils mit der äquivalenten Menge titrirten alkoholischen Ammoniaks in einer geschlossenen Flasche etwa 8—9 Stunden bei 100° C. digerirt, so erhält man eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, welche das gebildete Amidonitril enthält. Man versetzt diese Lösung mit einer hinreichenden Menge concentrirter Salzsäure und soviel Alkohol, bis die durch die hinzugefügte Salzsäure entstandene ölige Ausscheidung wieder gelöst ist und kocht so lange am Rückflusskühler, bis durch Verdünnen einer Probe der salzsauren Lösung mit Wasser keine Trübung mehr stattfindet. Ist dieser Punkt eingetreten, so dampft man die Flüssigkeit zur Vertreibung der Salzsäure unter wiederholtem Zusatz von Wasser auf ein geringes Volumen ein und fällt die *m*-Toluylamidoessigsäure durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak aus. Durch Auflösen der ausgeschiedenen Säure in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether gewinnt man die *m*-Toluylamidoessigsäure in mikroskopischen, weissen, regulär sechsseitigen Blättchen, die nahezu unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform sind. Dieselben sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, gegen 230° C. Erhitzt man rasch, so tritt Zersetzung ein.

---

[1]) Tiemann, Ber. d. D. Ch. Ges. XIV, 1965.

Die Versuche, die *m*-Toluylamidoessigsäure in grösseren, gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, führten zu einem negativen Resultat.

Elementaranalysen:

I. 0,2771 g Substanz lieferten
0,6631 g Kohlensäure und
0,1742 g Wasser.

II. 0,3145 g Substanz gaben 23,4 ccm Stickstoff bei 16,5° C. und 767,4 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$:		Gefunden: I.	II.
C_9	108	65,45	65,26	— pCt.
H_{11}	11	6,67	6,98	— „
N	14	8,48	—	8,74 „
O_2	32	19,40	—	— „
	165	100,00		

Mit Säuren liefert die *m*-Toluylamidoessigsäure wenig charakteristische und unbeständige Salze.

In einer im Verhältniss von 1 : 50 hergestellten Lösung ihres Ammoniaksalzes bringt

Kupfersulfat einen in Wasser unlöslichen, weissen, krystallinischen Niederschlag hervor;

Zinksulfat und Bleiacetat geben weisse, schwer lösliche Fällungen;

Silbernitrat schlägt in concentrirteren Lösungen ein weisses, leicht zersetzliches Silbersalz nieder;

Die Chloride des Bariums, Calciums, Eisens rufen keine Niederschläge hervor.

Nitroderivate des Metatoluylaldehyds.

Ein Nitroderivat des *m*-Toluylaldehyds ist von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) bereits dargestellt worden. Dasselbe wird als ein in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslicher, mit Wasserdämpfen flüchtiger, öliger Körper beschrieben und als

o-Nitro-*m*-methylbenzaldehyd

bezeichnet, da er sich gegen Aceton und verdünnte Alkalilauge genau ebenso wie *o*-Nitrobenzaldehyd verhält, d. h. dabei in einen blauen zur Indigogruppe gehörigen Farbstoff, *m*-Methylindigo, übergeführt wird[2]).

Durch Nitriren von *m*-Toluylaldehyd habe ich sowohl ein Mono- als auch ein Dinitroderivat dieser Verbindung erhalten.

o-Nitro-m-toluylaldehyd

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (3) \\ NO_2 & (2.5) \\ CHO & (1) \end{cases}$$

o-Nitro-*m*-toluylaldehyd bildet sich durch Eintropfen von 1 Mol. *m*-Toluylaldehyd in eine kühl gehaltene Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Kalium-

[1]) D. P. 21683. v. 2. Juli 1882; Ber. d. D. Ch. Ges. XVI, 817.

[2]) Siehe auch: Bayer u. Drewsen, Ber. d. D. Ch. Ges. XV, 2856.
D. P. der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ber. d. D. Ch. Ges. XV, 2649.

nitrat in concentrirter Schwefelsäure, Eingiessen in kaltes Wasser und Ausschütteln des Reactionsproductes mit einer concentrirten Lösung von primärem Natriumsulfit. Durch Zersetzen der gelblichen, krystallinischen Natriumbisulfitdoppelverbindung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und Abdestilliren im Dampfstrom erhält man den *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd als ein gelbgrünes, leicht flüssiges Oel, welches einen characteristischen Geruch besitzt. Dasselbe ist schwerer wie Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich und in Ligroin nahezu unlöslich. Beim Destilliren zersetzt er sich unter Aufschäumen in eine spröde Masse.

Um die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung zu controliren, habe ich eine Natriumbestimmung in der Natriumbisulfitdoppelverbindung derselben ausgeführt und dabei das nachstehende Ergebniss erhalten:

0,5278 g Substanz lieferten
0,1426 g Na_2SO_4

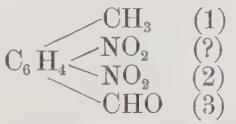
Berechnet für $C_8H_7NO_3 . NaHSO_3$:	Gefunden:
Na 8,55	8,75 pCt.

Das obige Oel ist mithin wirklich ein Mononitroderivat des Metatoluylaldehydes. Es zeigt alle Eigenschaften der von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning beschriebenen Substanz und geht zumal unter der Einwirkung von Aceton und verdünnter Alkalilauge leicht und glatt in *m*-Methylindigo über und ist demnach als

o-Nitro-*m*-toluylaldehyd

zu bezeichnen.

Dinitro-*m*-toluylaldehyd.



Lässt man 1 Mol. *m*-Toluylaldehyd in eine Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure einfliessen, erwärmt dann das Gemisch auf 80—90° C., so tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein. Nach Beendigung derselben giesst man das Reactionsproduct in kaltes Wasser. Es scheidet sich dabei das Dinitroderivat als eine weisse, flockige Masse aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in centimeterlangen, wohlausgebildeten, seideglänzenden, weissen Nadeln.

Dieselben sind leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwieriger löslich in kaltem Alkohol und kochendem Wasser.

Der Dinitro-*m*-toluylaldehyd schmilzt bei 110 bis 112° C. Beim Behandeln mit Aceton und stark verdünnter Alkalilauge entsteht in gleicher Weise, wie beim Monoderivat, ein blauer, zur Indigogruppe gehöriger Farbstoff, voraussichtlich ein nitrirter, methylirter Indigo. Diese Reaction zeigt, dass in dem Dinitro-*m*-toluylaldehyd eine der Nitrogruppen die Orthostellung zur Aldehydgruppe einnimmt. Mit dieser Folgerung im Einklang steht, dass der be-

schriebene Dinitro-*m*-toluylaldehyd durch weiteres Nitriren zu erhalten ist.

Die angestellten Elementaranalysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung.

I. 0,3148 g Substanz lieferten
0,5246 g Kohlensäure und
0,0899 g Wasser.

II. 0,2219 g Substanz gaben 26,3 ccm Stickstoff bei 17° C. und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_5$:			Gefunden: I.	II.	
C_8	96	45,71	45,46	—	pCt.
H_6	6	2,86	3,17	—	„
N_2	28	13,33	—	13,68	„
O_5	80	38,10	—	—	„
	210	100,00			

Eine weitere Nitrirung des *m*-Toluylaldehydes konnte nicht erzielt werden.

m-Toluylacrylsäure.

(*m*-Methylzimmtsäure.)

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH : CH . COOH \end{cases}$$

Diese Säure bildet sich nach der Perkin'schen Reaction, wenn man 4 Th. *m*-Toluylaldehyd mit 3 Th. geschmolzenem, trocknen Natriumacetat und 10 Th. Essigsäureanhydrid etwa 6 Stunden in einem mit Luftkühlrohr versehenem Kölbchen in gelindem Sieden erhält. Das noch flüssige Reactionsproduct wird in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen, die

Flüssigkeit mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Aus dem Auszuge fällt die gebildete *m*-Toluylacrylsäure beim Ansäuren als schmutzig weisse, flockige Masse aus.

Weitere, nicht unerhebliche Mengen dieser Säure werden gewonnen, wenn man aus der mit Natriumcarbonat ausgeschüttelten, ätherischen Lösung den Aether verdunstet, das zurückbleibende Oel einige Zeit mit Kalilauge kocht und die alkalische Lösung mit Schwefelsäure ansäuert.

Letzterer Umstand lässt sich nach Tiemann und Kraaz[1]) dadurch erklären, dass sich bei der Wechselwirkung zwischen Metatoluylaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid unter Wasseraustritt ein Säureanhydrid gebildet hat, welches wie alle Säureanhydride, beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumcarbonat nur langsam zersetzt, beim Kochen mit Alkalilauge aber vollständig in seine Componenten gespalten worden ist.

Folgende beiden Gleichungen veranschaulichen den Vorgang:

I. $C_6H_4 . CH_3 . CHO + CH_3CO . O . COCH_3 =$
$C_6H_4 . CH_3 . CH : CH . CO . O . COCH_3 + H_2O,$

II. $C_6H_4 . CH_3 . CH : CH . CO . O . COCH_3 + H_2O =$
$C_6H_4 . CH_3 CH : CH . COOH + CH_3 . COOH.$

Behufs Reinigung der isolirten Säure führt man dieselbe durch Kochen mit frisch gefälltem Calcium-

[1]) Tiemann u. Kraaz, Ber. d. D. Ch. Ges. XV, 2062.

carbonat in ihr Kalksalz über. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene *m*-Toluylacrylsäure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in gut ausgebildeten, dünnen, weissen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 110—111° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwer löslich in Ligroin.

Die bei 100° C. getrocknete Säure lieferte mit den von der Theorie verlangten gut übereinstimmende Zahlen.

I. 0,2920 g Substanz gaben
0,7903 g Kohlensäure und
0,1647 g Wasser.

II. 0,3447 g Substanz gaben
0,9337 g Kohlensäure und
0,1945 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:		Gefunden: I.	II.	
C_{10}	120	74,07	73,81	73,85	pCt.
H_{10}	10	6,17	6,27	6,32	„
O_2	32	19,76	—	—	„
	162	100,00			

In einer Lösung des Ammoniaksalzes dieser Säure (Löslichkeitsverhältniss 1 : 50) bewirkt

Eisenchlorid, analog wie in einer Lösung des zimmtsauren Ammoniums eine charakteristische eigelbe, in siedendem Wasser unlösliche Fällung;

Zinksulfat erzeugt einen weissen, in Wasser löslichen Niederschlag;

Kupfersulfat giebt einen hellblauen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag;

Bleiacetat ruft eine weisse, krystallinische, in Essigsäure leicht lösliche Fällung hervor;

Silbernitrat erzeugt einen weissen, käsigen, in heissem Wasser löslichen, beim Erkalten wieder als krystallinisches Pulver sich ausscheidenden Niederschlag, welcher sich bald schwärzt.

Das in der Kälte gebildete Salz ist weit beständiger und kann unschwer analysirt werden.

Bei der Bestimmung des Silbers in diesem Salz wurden folgende Zahlen erhalten:

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Ag$:		Gefunden:
Ag.	40,15	40,25 pCt.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit wurde im Laufe des Sommersemesters 1883 und des darauf folgenden Wintersemesters im ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ferd. Tiemann, sowie Herrn Dr. Biedermann für die vielfache Anregung und unausgesetzte Unterstützung, welche mir von ihnen in jeder Hinsicht zu Theil geworden ist, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.